

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2017.05.026

氧气对零价铁去除三价砷过程的影响及其机制

杨鸿艺, 秦荷杰, 关小红

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:为研究氧气对零价铁(Fe^0)去除水中三价砷($\text{As}(\text{III})$)过程的影响,通过曝氮气、空气和氧气的实验研究了pH为4.0和6.0时 $\text{As}(\text{III})$ 的去除动力学,并采用X射线精细吸收结构谱(XAFS)和X射线衍射谱(XRD)等表征手段探究其影响机制。结果表明:尽管高浓度的氧气有利于 $\text{As}(\text{III})$ 被氧化为更容易被铁氧化物吸附的五价砷($\text{As}(\text{V})$),但曝空气对于 $\text{As}(\text{III})$ 的去除相对于曝氧气更为有利。在pH为4.0时,高浓度的氧气能够促进 Fe^0 的溶解,从而抑制 $\text{As}(\text{III})$ 的去除;而在pH为6.0时,高浓度的氧气会导致 Fe^0 表面钝化,从而阻碍反应的进行。此外,曝氮气则几乎完全抑制了 Fe^0 对水中 $\text{As}(\text{III})$ 的去除,这是由于无氧条件不利于吸附性铁氧化物的生成;调控氧气的量可改进 Fe^0 对 $\text{As}(\text{III})$ 的去除效果。

关键词:三价砷;零价铁(Fe^0);氧气;氧化还原

中图分类号:X523 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2017)05-0164-06

Influence of oxygen on arsenite removal with zerovalent iron and involved mechanisms

YANG Hongyi, QIN Hejie, GUAN Xiaohong

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The kinetics of the removal of $\text{As}(\text{III})$ with zerovalent iron (Fe^0) was investigated under N_2 , air, and O_2 purging conditions in well-mixed batch systems at pH values of 4.0 and 6.0, and the mechanisms were examined by X-ray absorption fine structure (XAFS) and X-ray diffraction (XRD) and other characterization methods, in order to study the influence of oxygen on the removal of $\text{As}(\text{III})$ with Fe^0 . Although high-concentration oxygen contributed to the oxidation of $\text{As}(\text{III})$ to $\text{As}(\text{V})$, which could be easily absorbed by iron oxides, the removal of $\text{As}(\text{III})$ was more effective under air-purging condition than under O_2 -purging condition. At a pH value of 4.0, high-concentration oxygen accelerated the dissolution of Fe^0 , and thus inhibited the removal of $\text{As}(\text{III})$. At a pH value of 6.0, high-concentration oxygen resulted in passivation of Fe^0 and hindered the reaction. In addition, the N_2 -purging condition totally inhibited the removal of $\text{As}(\text{III})$, because iron oxides could hardly be generated under anoxic condition. Therefore, air supplement could be controlled to improve the efficiency of the removal of $\text{As}(\text{III})$ with Fe^0 .

Key words: $\text{As}(\text{III})$; zerovalent iron (Fe^0); oxygen; redox

含砷化合物是世界卫生组织(WHO)下属的国际癌症研究所(IARC)、美国环保局(USEPA)等诸

多权威机构所公认的第一类致癌物。近年来,世界上许多国家和地区的水资源都面临着严重的砷污染

基金项目:国家自然科学基金(21522704)

作者简介:杨鸿艺(1994—),男,硕士研究生,研究方向为给排水科学与工程。E-mail: tjyanghongyi@163.com

通信作者:关小红,教授。E-mail: guanxh@tongji.edu.cn

问题,很多地方的地下水都能检测出砷的存在,它直接威胁着人们的身体健康。砷污染的来源有自然污染和人为污染,前者是地壳中以固态形式存在的砷化合物自然溶解于水中,而后者是由于工业生产和含砷药剂的使用等。目前,日本、美国、欧盟和我国对饮用水砷质量浓度的规定均为不超过 $10 \mu\text{g/L}$,根据最新的研究报告,我国约有 2 000 万人所饮用的水中砷浓度超标^[1]。砷主要有 +5、+3、0 和 -3 4 种价态,其中以 +5、+3 最为常见,在自然水体中,砷通常以无机砷的形式存在,厌氧条件下以三价砷(As(III))为主,而在好氧条件下以五价砷(砷酸盐,As(V))为主。As(III)的毒性较 As(V)高约 60 倍^[2],且由于 As(III)通常以中性分子的形式存在,难以被自然界中的吸附性物质吸附,迁移性更高^[3],因此,As(III)的去除是当前水污染控制领域的研究热点之一。

自 1994 年零价铁(Fe^0)被用于地下水中卤代有机物的还原降解研究以后^[4-5], Fe^0 在水处理与环境修复领域得到了广泛的重视。 Fe^0 既适用于污染水体的原位修复,也可用于非原位水处理工艺甚至小型净水设备^[6-8]。铁元素在地壳中大量存在,价格低廉且不具有生态毒性,因此 Fe^0 技术具有高效、成本低和环境友好等优点^[9]。 Fe^0 去除污染物的机理包括:①利用 Fe^0 或亚铁的强还原能力,直接还原或通过生成还原性中间产物(包括亚铁离子和亚铁化合物等)还原去除污染物^[10];②通过腐蚀反应生成铁氧化物,有的铁氧化物有非常好的吸附性能,可以将污染物吸附共沉淀去除;③有氧条件下 Fe^0 与氧气反应生成氧化性物质(如 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 等),氧化去除污染物^[11]。

氧气是自然界广泛存在的物质,从 Fe^0 去除污染物的机理可知,氧气伴随着反应的进行,会极大地影响污染物的去除速率和 Fe^0 的使用效率等。以往的研究^[12-13]表明,在不同的研究中,氧气对污染物的去除有不同的影响,出现了很多矛盾的结果,这是由于条件控制不同导致结果没有可比性。在 Fe^0 去除 As(III)的有关研究中,有研究^[14]报道,在无氧条件下, Fe^0 对 As(III)有去除作用,且机理是还原作用,而有研究者认为,无氧条件下, Fe^0 不可能还原去除 As(III)^[15]。

对于 Fe^0 去除 As(III)的过程,氧气是最重要的影响因素,也是许多实际 Fe^0 工程主要控制的操作条件之一^[16]。考虑到氧气的影响可能受到水体 pH 值的影响,选择酸性和偏中性的水质条件进行实验。本文在严格控制实验条件的基础上,系统考察不同 DO 条件下,pH 为 4.0 和 6.0 时, Fe^0 去除

As(III)的动力学原理。其中,DO 浓度通过曝氮气、空气、氧气控制。同时,本文利用多种表征手段进行研究,以期探明氧气在不同 pH 条件下对 Fe^0 去除 As(III)过程的影响及其作用机制,并对实际 Fe^0 工程提供切实可行的建议,以达到去除速率和 Fe^0 去除容量的最大化。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

1.1.1 主要材料

亚砷酸钠(NaAsO_2)、氯化钠(NaCl)、醋酸(HAc)、2-吗啉乙磺酸($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$,MES)均为分析纯,购于国药集团上海化学试剂有限公司,氢氧化钠(NaOH)、醋酸钠(NaAc)为分析纯,购于江苏强盛功能化学股份有限公司。本研究所用 Fe^0 为分析纯,购于 Aldrich 中国公司。其比表面积由 BET 法(Micrometrics ASAP 2020)测得,为 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$,颗粒平均粒径 d_{50} 为 $108.2 \mu\text{m}$ 。实验中所有溶液均用 Milli-Q 去离子水进行配制。

1.1.2 主要仪器

pHS-3C 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);720ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES,安捷伦科技有限公司);PF5 型原子荧光光谱仪(AFS,北京普析通用仪器有限责任公司);DXR-8000 型 X 射线衍射光谱仪(XRD,日本理学公司);VEGA TS 5136 MM 型扫描电子显微镜(SEM, TESCAN 公司)。

1.2 实验方法

Fe^0 去除 As(III)的动力学实验在 500 mL 的四口烧瓶内进行,装置如图 1 所示。

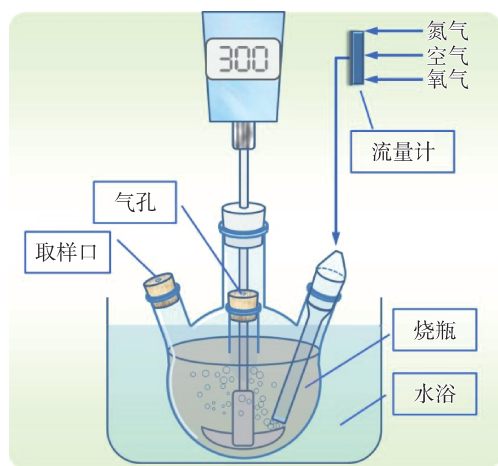


图 1 实验装置示意图

反应溶液为 500 mL As(III) 溶液,As(III)的初始浓度为 0.05 mmol/L ,背景离子为 10 mmol/L 的 NaCl 。溶液 pH 控制为 4.0 和 6.0,其中 pH 4.0 采用

HAc-NaAc 缓冲控制,pH 6.0 采用 MES 缓冲控制,反应过程中不调节 pH,反应结束时,实际 pH 值稳定在初始值 ± 0.2 范围内。反应过程中通过特制的曝气头持续向溶液中曝 0.8 L/min 的氮气、空气和氧气,其 DO 质量浓度分别为小于 0.1 mg/L、8.5 mg/L 和 28.0 mg/L(过饱和状态)。本实验 Fe^0 投量为 0.5 g/L,投入 Fe^0 后开始计时,并在固定时间点取样分析。反应溶液置于 25 °C 恒温水浴中。反应结束后,使用 0.22 μm 滤膜滤出固相产物进行后续表征分析。

1.3 分析方法

1.3.1 溶液中总砷和总铁的测量方法

溶液中总砷和总铁含量由 ICP - AES 测定。将不同时间取出的样品进行分析,即得到总砷的去除动力学原理和总铁随时间的变化规律。

1.3.2 溶液中 As(III) 和 As(V) 的测量方法

由于反应过程可能涉及砷价态的变化,所以采用氢化物 - 原子荧光法(HG - AFS)测定溶液中的 As(III) 和 As(V)。HG - AFS 是可靠的分离检测 As(III) 和 As(V) 的方法^[17-18],其原理为,在一定 pH 条件下,硼氢化钠可与 As(III) 反应生成 H_3As ,即可测出 As(III) 的浓度,而加入硫脲等还原剂,可将溶液中的 As(V) 还原为 As(III),再用同一方法即可得到总砷浓度,总砷浓度减去 As(III) 浓度即得 As(V) 浓度。

1.3.3 X 射线精细吸收结构谱(XAFS)

反应结束后,使用 0.22 μm 滤膜滤出 Fe^0 反应产物,并使用真空冷冻干燥剂进行干燥,得到用于表征分析的固体样品。样品放入自封袋中,并置于厌氧培养箱中,防止其被空气中的氧气氧化。后续其他

表征分析也采用同样的制备和储存方法。

XAFS 表征分析使用上海光源的同步辐射装置的 BL14W1 线站进行,该表征分析可以得到样品中特定元素的价态和结构等信息,且不受限于样品是否为晶体物质,即可对无定型化合物进行分析。样品分析在室温下进行,使用 Kapton 膜将样品固定于铝制样品架上,测试时采用两次近边(XANES)预扫对比,确保分析条件不会使样品发生价态变化。砷元素的 XAFS 分析采用荧光模式,铁元素采用透射模式。As(III) 和 As(V) 的标样分别为 As_2O_3 和 Na_3AsO_4 ,铁样品的标样分别为 Fe^0 、四氧化三铁(magnetite)、磁赤铁矿(maghemite)、纤铁矿(lepidocrocite)等。根据标样对 XAFS 谱图进行线性拟合,可得到 Fe^0 反应产物中各组分的含量,谱图分析和线性拟合使用 Athena 软件进行^[19]。

1.3.4 XRD 测试方法

XRD 分析样品表面的晶体物质,本实验采用 XRD 分析铁氧化物的种类。XRD 测试条件为 40 kV、40 mA,扫描范围为 2θ 角 10 ~ 90°,扫描步长 0.02°,扫描速度为每步 2 s。

1.3.5 SEM 测试方法

SEM 可直观表征反应后样品的形貌。样品测试前无研磨,喷金后进行 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 不同曝气条件对 Fe^0 去除 As(III) 动力学的影响

图 2 表明,在氮气条件下,无论是 pH 为 4.0 还是 6.0 时,As(III) 都没有得到显著的去,事实上,

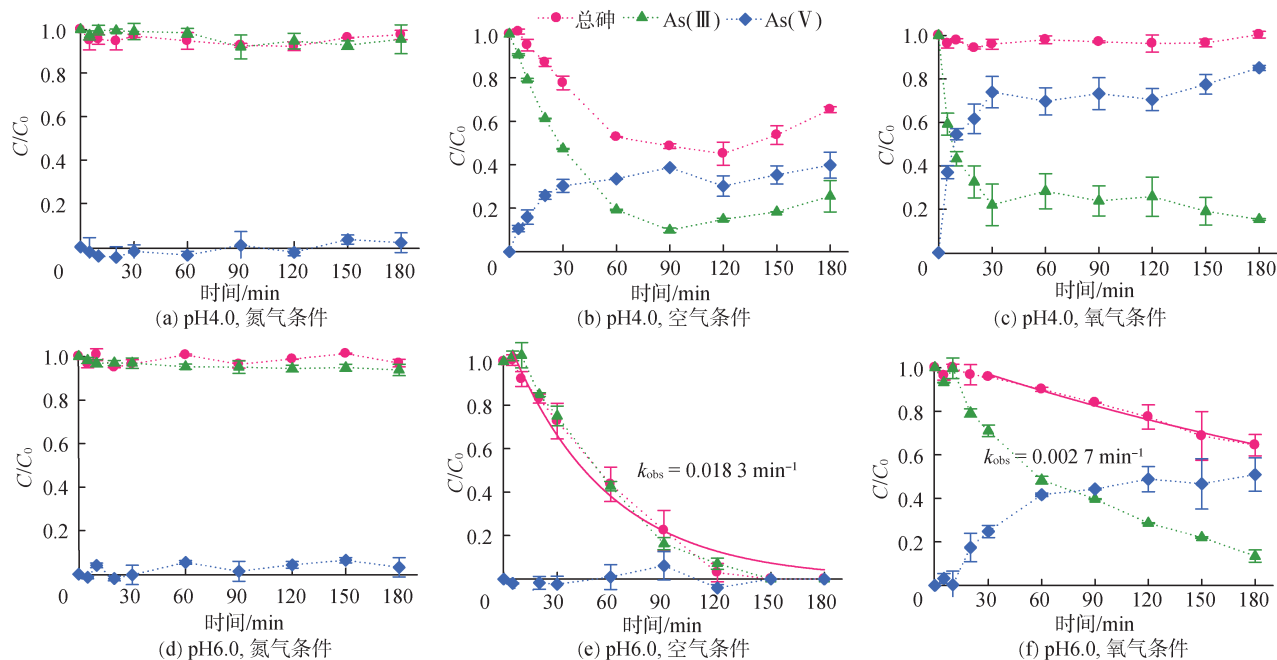
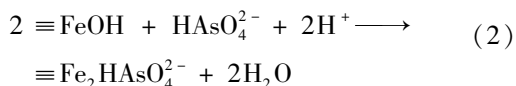
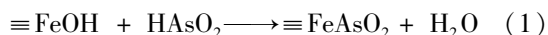


图 2 pH 为 4.0、6.0 时不同曝气条件对 Fe^0 去除水中 As(III) 效果的影响

($\rho(\text{Fe}^0) = 0.50 \text{ g/L}$, $C[\text{As(III)}]_0 = 0.05 \text{ mmol/L}$, $C(\text{NaCl}) = 10 \text{ mmol/L}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fe⁰去除砷(包括As(Ⅲ)和As(V))的机理被广泛认为主要是吸附共沉淀作用^[20],而As(Ⅲ)和As(V)被Fe⁰还原为低价态砷的过程进行得十分缓慢^[14],尤其对于微米铁而言更是如此。因此在本次实验的时间尺度内,在氮气条件下观察不到As(Ⅲ)浓度的明显下降。在有氧条件下,即曝空气和氧气条件下,溶液中出现了不同浓度的As(V),这将在文章的后续部分进行详细的分析。Fe⁰在有氧条件下会腐蚀产生铁氧化物,从而为砷的吸附产生活性点位,其吸附过程可由下式描述:



在空气条件下,pH4.0时,总砷的浓度出现了先下降后上升的规律,这是由于在pH值较低时,之前生成的铁氧化物由于氢离子浓度较高而溶解,反应早期被吸附的砷被重新释放到了溶液中。而对于pH4.0条件下,曝氧气时,溶液中的总砷浓度基本不下降,这是由于过量的氧气在该pH条件下,极大促进了Fe⁰的溶解,在这种情况下,Fe⁰的溶解相对于铁氧化物的生成是优势反应,因此在该条件下,Fe⁰没有吸附去除砷。图3的数据也可佐证这一推断,pH4.0,曝氧气时,总溶解铁的浓度60min时就已经达到454 mg/L,也即90%以上的Fe⁰都已溶解,因此没有产生吸附性的铁氧化物。

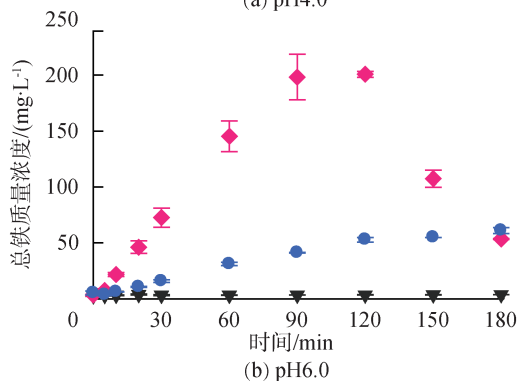
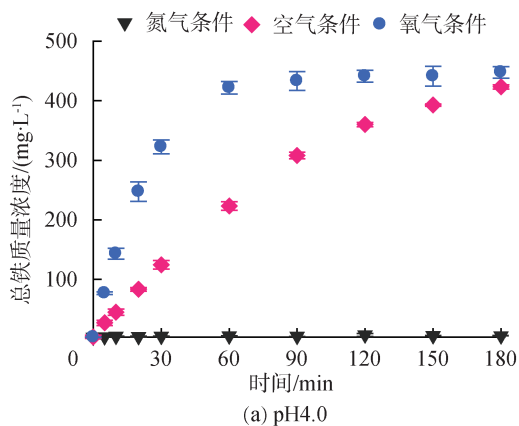
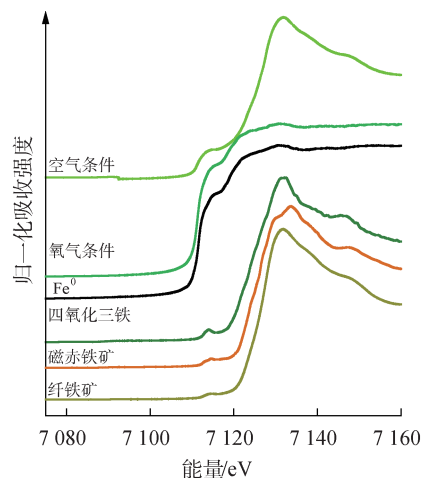
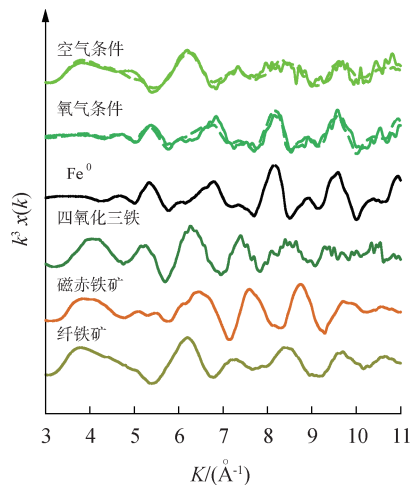


图3 Fe⁰去除As(Ⅲ)过程中总铁质量浓度变化

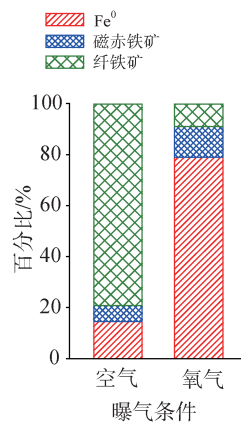
pH6.0时,曝空气和曝氧气的条件下,Fe⁰都对As(Ⅲ)有一定的去除。通过XAFS(图4)表征可知,此时的Fe⁰生成了一些铁氧化物,包括纤铁矿和磁赤铁矿,XRD结果(图5)也与这一结果吻合。这些铁氧化物可以吸附去除溶液中的As(Ⅲ)和As(V)。



(a) Fe⁰去除As(Ⅲ)的反应固相产物以及相关标样的铁近边谱图



(b) 反应固相产物与相关标样的铁k³远边谱图(虚线是拟合结果)



(c) 反应固相产物中铁氧化物的分布(pH值为6.0,反应时间为180 min)

图4 不同曝气条件下的反应固相产物的XAFS图(反应固相产物同步辐射表征的铁边结果)

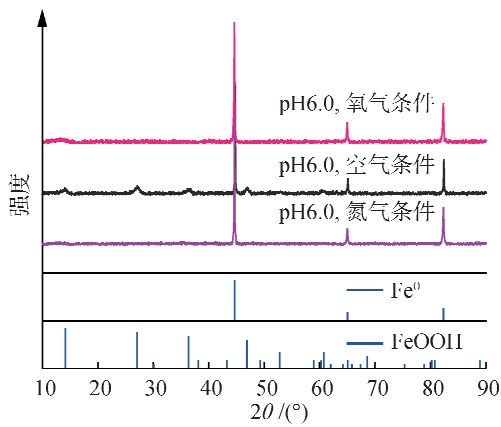


图5 pH6.0时,不同曝气条件下的反应固相产物的XRD谱图(反应时间为180 min)

2.2 高浓度氧气对 Fe⁰ 的钝化作用

Fe⁰去除 As(Ⅲ)的过程中需要氧气的参与,无氧条件下 Fe⁰对 As(Ⅲ)去除效率低。而在 pH 为 6.0 时,曝氧气时,假一级反应速率常数 k_{obs} 为 0.0027 min^{-1} ,180 min 时,溶液中残留了 64% 的砷;而曝空气时,As(Ⅲ)的假一级反应速率常数 k_{obs} 为 0.0183 min^{-1} ,是氧气条件下的 6.7 倍,180 min 时,As(Ⅲ)已去除完毕。

出现这一现象可能有以下两种原因:①在曝氧气的条件下,Fe⁰腐蚀的速率过高,而 Fe⁰的量不足,导致 Fe⁰被迅速转化为铁氧化物,只有铁氧化物表面起作用,而在较低氧气浓度,即曝空气条件下,Fe⁰持续生成铁氧化物,吸附的砷被包裹在铁氧化物中,从而使得铁氧化物的生成和砷的去除得以持续。②在 pH 较高的条件下,即 pH 6.0 时,Fe⁰腐蚀生成的亚铁会迅速被氧化,生成铁氧化物膜覆盖在 Fe⁰表面,从而阻碍了 Fe⁰继续与氧气和水反应生成铁氧化物。

从图 3 可见,上述两种解释都有可能成立,曝氧气时溶液中的溶解性铁浓度较低,有可能是生成了铁氧化物从而进入了固相中,也有可能是 Fe⁰被高浓度的氧气钝化,从而释放了较少的溶解性铁。然而依据图 4(b),曝氧气条件下,Fe⁰的反应产物中 Fe⁰的含量较空气条件下较多,而铁氧化物的含量较少。图 5 的 XRD 结果也是如此,曝氧气条件下几乎检测不到铁氧化物的存在。对反应后的样品进行 SEM 表征(图 6),可明显看出氧气条件下,Fe⁰的腐蚀产物表面十分光滑,无明显的铁氧化物存在,而空气条件下的 Fe⁰腐蚀程度十分严重,基本看不到 Fe⁰,可见明显的絮状铁氧化物。因此,可以确认高浓度的氧气会使 Fe⁰表面产生钝化现象,从而阻碍 Fe⁰的除污染过程。

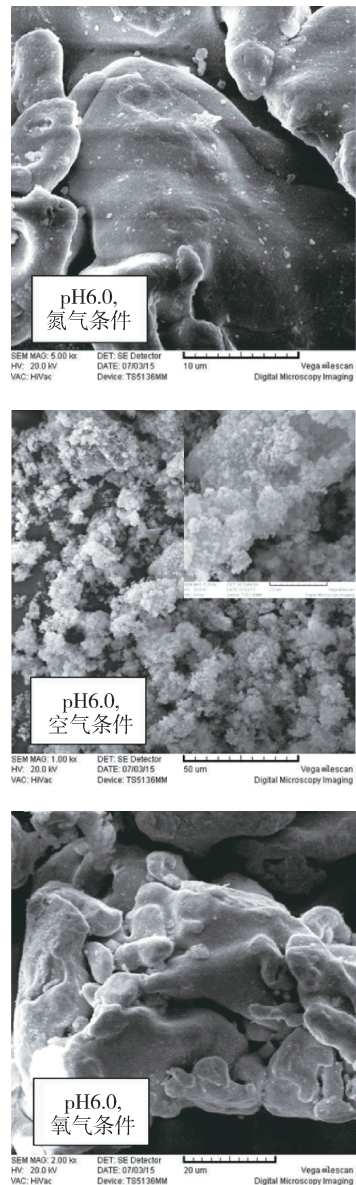
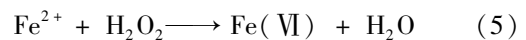
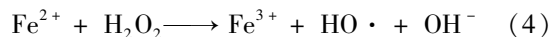
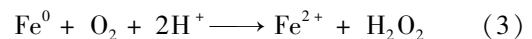


图6 PH 为 6 时不同曝光条件下的反应固相产物的扫描电子显微镜(SEM)图像

2.3 氧气对 Fe⁰ 体系中氧化作用的影响

虽然吸附共沉淀是 Fe⁰去除 As(Ⅲ)的主要机制,但是由图 2 可知,在有氧条件下,Fe⁰去除 As(Ⅲ)的过程中,溶液中出现了 As(V)。在此前的研究中,也有研究者发现过这一现象,一般认为这是由于在有氧条件下,Fe⁰会与氧气反应生成过氧化氢和亚铁,它们会组成芬顿体系,从而产生强氧化性的 HO·或 Fe(Ⅳ)^[21-23]。其反应方程式如下:



HO·或 Fe(Ⅳ)都可以将 As(Ⅲ)氧化为 As(V),一般认为偏中性条件下芬顿反应较慢,产生的氧化剂为 Fe(Ⅳ)。图 2 表明,pH 为 4.0,曝氧气时,尽管总砷没有得到有效去除,但是溶液中

As(III)浓度的下降较曝空气时快,考虑到砷的存在形态,As(V)比As(III)在酸性条件下更容易去除^[24],如果空气条件下生成As(V)的速率更快,势必会导致As(III)的浓度降低比氧气条件快。同时,即便空气条件下去除的砷全部以As(V)的形式存在,那么在180 min时,也只有约74%的砷转化为了As(V),而氧气条件下,这一值是85%。因此,在pH 4.0的条件下,高浓度的氧气促进了As(III)转化为As(V)。之前也有研究表明较高的氧气浓度会使Fe⁰体系产生更多的羟基自由基^[25]。

在pH 6.0的条件下,根据XAFS的结果,图7显示,180 min时,在固相中,曝空气条件下,As(V)占总砷的比例为50.8%,曝氧气条件下,As(V)占69.1%,结合图2数据,可计算得空气条件下总共有50.8%的As(III)被氧化为As(V);而氧气条件下,有76.8%的As(III)被氧化为As(V)。也就是说,在pH 6.0的条件下,尽管产生的氧化剂可能与pH 4.0时不同,但是高浓度的氧气仍然促进了As(III)的氧化。

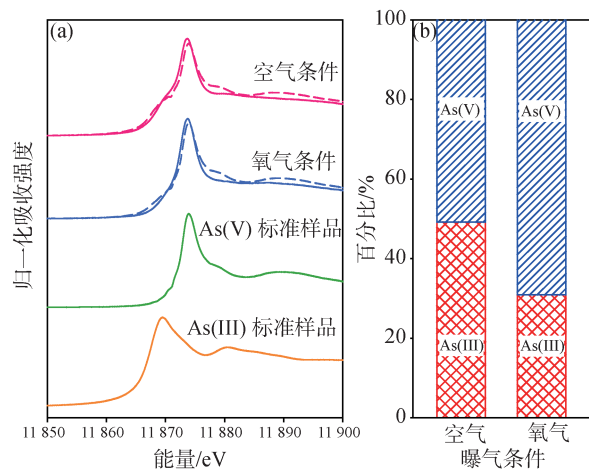


图7 Fe⁰去除As(III)的固相反应产物以及As(III)和As(V)标样的砷近边谱图;(b)Fe⁰与As(III)反应固相产物中的价态分布(pH值为6.0,反应时间为180 min)

图7 反应固相产物同步辐射表征的铁边结果

3 结论

a. 在Fe⁰去除As(III)的过程中,适量浓度的氧气对这一反应有较大的促进作用,表现为在无氧条件下,Fe⁰无法去除As(III)。而有氧条件下,氧气与Fe⁰反应生成铁氧化物,对砷有吸附作用,从而将其去除。

b. 氧气浓度较高时,无论是较低pH还是较高pH条件下,都会对Fe⁰去除As(III)的过程有抑制作用。主要原因是,pH较低时,即pH 4.0时,高浓度的氧气会加速Fe⁰的溶解,从而导致Fe⁰除砷的效率降低。而pH较高时,即pH 6.0时,高浓度的氧气会使Fe⁰钝化,从而阻碍Fe⁰除污染反应的进行。

c. 氧气对Fe⁰除污染的过程中的氧化反应有促进作用。不管是较高还是较低pH条件下,高浓度的氧气条件都促进了As(III)被氧化为As(V)。

d. 氧气在Fe⁰去除污染物的过程中有着至关重要的作用。对于As(III)而言,适量浓度的氧气能大大加快其去除速率,然而去除速率并不是衡量Fe⁰去除As(III)技术的唯一指标,达到快速去除的目标时,可能牺牲了Fe⁰的去除容量。

本文的结论为Fe⁰除污染速率的调控提供了一个思路,后续的研究中,如何通过氧气浓度的控制,实现Fe⁰对污染物去除速率和去除容量的平衡,是值得深入研究的问题。

参考文献:

- [1] RODR GUEZ-LADO L, SUN G, BERG M, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China [J]. Science, 2013, 341(6148): 866-868.
- [2] SHEN S, LI X F, CULLEN W R, et al. Arsenic binding to proteins [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(10): 7769-7792.
- [3] DIXIT S, HERING J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(18): 4182-4189.
- [4] MATHESON L J, TRATNYEK P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal [J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(12): 2045-2053.
- [5] GILLHAM R W, O'HANNESIN S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron [J]. Ground Water, 1994, 32(6): 958-967.
- [6] GHEJU M. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems [J]. Water, Air & Soil Pollution, 2011, 222(1/2/3/4): 103-148.
- [7] NEUMANN A, KAEGI R, VOEGELIN A, et al. Arsenic removal with composite iron matrix filters in Bangladesh: a field and laboratory study [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4544-4554.
- [8] 刘玲, 徐文彬, 甘树福. PRB技术在地下水污染修复中的研究进展 [J]. 水资源保护, 2006, 22(6): 76-80. (LIU Ling, XU Wenbin, GAN Shufu. Study on permeable reactive barrier for remediation of groundwater contamination [J]. Water Resources Protection, 2006, 22(6): 76-80. (in Chinese))
- [9] OBIRI-NYARKO F, GRAJALES-MESA S J, MALINA G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation [J]. Chemosphere, 2014, 111: 243-259.

(下转第182页)

- [8] KRISTENSEN E, MIKKELSEN O L. Impact of the burrow-dwelling polychaete *Nereis diversicolor* on the degradation of fresh and aged macroalgal detritus in a coastal marine sediment [J]. *Marine Ecology Progress*, 2003, 265: 141-153.
- [9] 金相灿, 王圣瑞, 赵海超, 等. 五里湖和贡湖不同粒径沉积物吸附磷实验研究 [J]. *环境科学研究*, 2004, 17 (增刊 1): 6-10. (JIN Xiangcan, WANG Shengrui, ZHAO Haichao, et al. Study on the phosphate sorption of the different particle size fractions in the sediments from Wuli Lake and Gonghu Lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17 (sup1): 6-10. (in Chinese))
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [11] CHRISTENSEN B, VEDEL A, KRISTENSEN E. Carbon and nitrogen fluxes in sediment inhabited by suspension-feeding (*Nereis diversicolor*) and non-suspension-feeding (*N. virens*) polychaetes [J]. *Marine Ecology Progress*, 2000, 192(1): 203-217.
- [12] WELSH D T. It's a dirty job but someone has to do it; the role of marine benthic macrofauna in organic matter turnover and nutrient recycling to the water column [J]. *Chemistry and Ecology*, 2003, 19(5): 321-342.
- [13] 周易勇, 吴庆龙, 范成新. 湖泊沉积物界面过程与效应 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
(收稿日期: 2016-10-12 编辑: 王芳)

(上接第 182 页)

- [10] CHEN S S, CHENG C Y, LI C W, et al. Reduction of chromate from electroplating wastewater from pH 1 to 2 using fluidized zero valent iron process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1): 362-367.
- [11] GUAN X, SUN Y, QIN H, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994—2014) [J]. *Water Research*, 2015, 75224-75248.
- [12] YOON I H, BANG S, CHANG J S, et al. Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in Fe(0)/H₂O systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 855-862.
- [13] QIU S, LAI H F, ROBERSON M, et al. Removal of contaminants from aqueous solution by reaction with iron surfaces [J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2230-2236.
- [14] BANG S, JOHNSON M D, KORFIATIS G P, et al. Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water [J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 763-770.
- [15] BANG S, KORFIATIS G P, MENG X. Removal of arsenic from water by zero-valent iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 121(1): 61-67.
- [16] 马前, 叶少丹, 李义久, 等. 铁屑微电解法处理光致抗蚀剂废水的初步研究 [J]. *四川环境*, 2003, 22(4): 16-19. (MA Qian, YE Shaodan, LI Yijiu, et al. Preliminary study on wastewater treatment by iron chips micro-electrolysis [J]. *Sichuan Environment*, 2003, 22(4): 16-19. (in Chinese))
- [17] 兰希平, 姜国君. 氢化物-原子荧光法测定水中的 As(III) 和五价砷 [J]. *农业环境与发展*, 2003, 20(6): 37-38. (LAN Xiping, JIANG Guojun. Determination of arsenic(III) and arsenic(V) in the water using hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Agricultural Environment and Development*, 2003, 20(6): 37-38. (in Chinese))
- [18] DANG Q H, NEKRASSOVA O, COMPTON R G. Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review [J]. *Talanta*, 2004, 64(2): 269-277.
- [19] RAVEL B N M, NEWVILLE M. Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFFFIT [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, 12(4): 537-541.
- [20] SU C, PULS R W. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(7): 1487-1492.
- [21] KATSOYIANNIS I A, RUETTIMANN T, HUG S J. pH dependence of Fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 42(19): 7424-7430.
- [22] LEE J, KIM J, CHOI W. Oxidation on zerovalent iron promoted by polyoxometalate as an electron shuttle [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3335-3340.
- [23] BATAINEH H, PESTOVSKY O, BAKAC A. pH-induced mechanistic changeover from hydroxyl radicals to iron(IV) in the Fenton reaction [J]. *Chemical Science*, 2012, 3(5): 1594-1599.
- [24] BISSEN M, FRIMMEL F H. Arsenic-a review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2003, 31(2): 97-107.
- [25] SHIMIZU A, TOKUMURA M, NAKAJIMA K, et al. Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 20160-20167.
(收稿日期: 2016-12-08 编辑: 徐娟)